

Über eine kristallinische Substanz aus den ätherischen Ölen des Manila-Elemiharzes

(Vorläufige Mitteilung)

Von

MILOŠ MLADENOVIC

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität in Zagreb

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1934)

Das ätherische Öl, welches durch Wasserdampfdestillation aus dem Elemiharz gewonnen wird, befindet sich im Harze in einer Menge bis zu 30%. Bei der fraktionierten Destillation des Rohöles unter gewöhnlichem Druck siedet der Hauptanteil des Öles bei 170—175°. Die Untersuchungen verschiedener Forscher, die sich mit der Zusammensetzung des Manilaöles befaßten, ergaben, daß es der Hauptmenge nach aus *Phellandren* (Fraktion unter 175°) und *i-Limonen* (Fraktion über 175°) besteht.

Außer diesen Substanzen sind im ätherischen Öle des Manila-Elemiharzes mehrmals auch feste Substanzen aufgefunden worden. So fand A. TSCHIRCH¹, daß sich aus der Fraktion, die bei 175 bis 210° siedet, Kristalle abscheiden, die bei 170° schmelzen. Näher wurden diese kristallinischen Abscheidungen von ihm nicht untersucht. WALLACH² fand, daß im Elemiöl außer dem Phellandren und Dipenten noch ziemlich große Mengen von höher siedenden Anteilen vorhanden sind. Außer den Polyterpenen befinden sich unter diesen Anteilen auch sauerstoffhaltige Produkte, die beim Destillieren reichlich Wasser abspalten. Bei der Rektifikation des Öles wurde auch von WALLACH das Auftreten von feinen Kristallnadeln beobachtet. Er vermutete, daß dieser kristallinische Körper in einer gewissen Beziehung zu dem Amyrin steht.

Bei den Versuchen, Elemizin aus Manila-Elemiöl darzustellen, wurde auch von der Firma *Schimmel & Co.* ein festwerdender Körper isoliert. Bei der genaueren Untersuchung

¹ Arch. Pharmaz. 240, 1902, S. 398.

² Liebigs Ann. 246, 1888, S. 233 und 252, 1889, S. 102.

wurde festgestellt³, daß es sich um das *Elemol*, einen monocyklischen Sesquiterpenalkohol von der Formel $C_{15}H_{26}O$ handelt, der mit den Substanzen von WALLACH und TSCHIRCH sicher nicht identisch ist. Auch JANSCH und FANTL⁴ befaßten sich mit dem Elemol und fanden, daß es bei 46° schmilzt und ein bicyklischer Sesquiterpenalkohol ist. Jedenfalls handelte es sich in beiden letztgenannten Fällen um ganz andere Substanzen als um die von WALLACH und TSCHIRCH isolierten.

Weitere Angaben über die kristallisierten Anteile im ätherischen Öle des Manila-Elementharzes verdanken wir den Untersuchungen von CLOVER⁵. Er bestätigte die Angaben von WALLACH, nach welchen das Elemöl bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gewisse Veränderungen erleidet. Nach CLOVER scheidet sich beim Stehen des Phellandrens an der Luft eine Substanz ab, die in großen, hexagonalen Prismen kristallisiert und deren Zusammensetzung nach den Analysenergebnissen der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ entspricht. Es soll sich nach seinen Angaben um ein Dioxyphellandren handeln. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 164·5—165·5°; sie löst sich leicht in Alkohol und Essigester, während sie in Äther und Chloroform wenig löslich, in Petroläther unlöslich ist. CLOVER verwirft die Annahme WALLACH'S, daß es sich um einen amyriinähnlichen Körper handelt, und tritt für die Ansicht ein, daß eine Umsetzung und Oxydation des Phellandrens durch die Luft oder durch Destillation erfolgt sei. Diese Ansicht bekräftigt er durch seine Befunde, nach welchen sich die Kristalle nur aus solchen Ölen bilden, die Phellandren enthalten. Außer den Elementaranalysen führt er keine weiteren Beweise für die von ihm angenommene Formel an. Es sind auch in der ganzen Literatur keine weiteren Angaben über diesen Körper und seine Konstitution von mir gefunden worden.

Da ich bei meinen Versuchen über die Elemisäure und ihre Konstitution oft Gelegenheit hatte, das ätherische Öl zu isolieren, habe ich auch beobachten können, daß es bei der Rektifikation des Öles aus der Fraktion, die bei etwa 180° siedet, sehr oft zu einer langsamen Ausscheidung einer kristallinischen Substanz kam. Ich konnte auch feststellen, daß die Mengen außerordentlich gering und ziemlich großen Schwankungen unterworfen waren.

³ SEMMLER und FUTUNG LIAO, Ber. D. ch. G. 49, 1916, S. 794.

⁴ Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 1363.

⁵ Am. Chem. J. 39, 1907, S. 613 bis 649.

Die Angabe von CLOVER, daß es sich bei diesem Körper um ein Produkt, welches durch Umsetzung des Phellandrens an der Luft oder durch Oxydation entstanden ist, ist meiner Ansicht nach nicht richtig. Ich habe, nachdem die Kristalle abfiltriert wurden, die Fraktion, aus der die Kristalle ausgefallen waren, nochmals destilliert und feststellen können, daß der Siedepunkt unverändert geblieben ist, daß sich aber aus dem Destillat keine Kristalle mehr ausgeschieden haben. Das Destillat enthielt aber doch in der Hauptmenge Phellandren, was durch die Darstellung des für Phellandren charakteristischen *Nitrosits* bewiesen wurde. Das Nitrosit wurde nach den Angaben von WALLACH⁶ dargestellt und hatte den Schmelzpunkt 222°. Dieser Schmelzpunkt entspricht dem von SMITH, HURST und READ⁷ für Phellandrennitrosit angegebenen. Das Nitrosit zeigt auch die charakteristische rasche Änderung der optischen Drehung.

Meine Untersuchungen mit dieser Substanz wurden wegen der geringen Mengen des Produktes, welches mir zur Verfügung stand, in der Richtung geführt, erstens die Bruttoformel und das Molekulargewicht im Vereine mit anderen Eigenschaften der Substanz zu ermitteln und dann wenigstens ein Derivat der Substanz darzustellen. Die Analysenergebnisse und die Molekulargewichtsbestimmungen bestätigten die von CLOVER angenommene Formel $C_{10}H_{18}O_2$, die einem DioxypHELLANDREN entspricht. Es wurde auch die optische Drehung bestimmt. Die Substanz ist optisch *rechtsdrehend*, und die Drehung schwankte, je nach dem angewendeten Lösungsmittel, von +10·39° im Alkohol bis +32·45° in Chloroform, welches ganz wenig Alkohol enthielt. Der Schmelzpunkt lag bei 168° (unkorr.).

Bei der *katalytischen Hydrierung* der Substanz wurde Addition von Wasserstoff beobachtet; die Menge des verbrauchten Wasserstoffes entsprach etwa *zwei* vorhandenen Doppelbindungen. Bei der Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes wurde ein Öl gewonnen, welches ausgesprochen nach Menthol roch und auch denselben kühlenden Geschmack des Menthols hatte. Nach längerem Stehen sublimierte ein Teil der Substanz in langen, farblosen Nadeln, die auch nach Menthol rochen und auch andere

⁶ Liebigs Ann. 287, 1895, S. 372; ABDERHALDEN, Handbuch d. biolog. Arb. Meth. Abt. 1, T. 11, H. 5, S. 983.

⁷ Journ. Chem. Soc. London 123, 1923, S. 1657.

Eigenschaften des Menthols zeigten. Leider stand mir nur sehr wenig von diesem Produkte zur Verfügung, so daß bis jetzt nur die C-H-Bestimmungen sowohl des Öles als auch des festen Produktes ausgeführt werden konnten. Die Analysen stimmen gut auf die Formel des Menthols. Es ist aber bis jetzt schwer zu erklären, wenn es sich wirklich um Menthol handelt, was bei der Hydrierung mit dem zweiten Sauerstoffatom geschehen ist. Eine genauere Untersuchung dieser Substanz war mir aber bisher wegen Mangel an Material nicht möglich. Bei der festen menthol-ähnlichen Substanz konnte auch der Schmelzpunkt ermittelt werden; er lag bei 65° (unkorr.). Jedenfalls weicht er von allen bisher bekannten Schmelzpunkten der festen Mentholisomeren ab, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß es sich entweder um ein Gemisch oder um einen neuen Isomeriefall handelt.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung des kristallinen Produktes aus dem Elemiöl.

Das durch Wasserdampfdestillation des Elemiharzes gewonnene ätherische Öl wurde bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die Fraktion zwischen 170—180° machte den überwiegenden Teil des Öles aus. Nach einiger Zeit begannen sich Kristalle aus dem Öle abzuscheiden. Nach etwa einem Monat wurde von den Kristallen abfiltriert und das Öl noch stehengelassen; aus dem Öle schieden sich keine Kristalle mehr ab. Die Substanz kristallisiert in farblosen, langen Nadeln, ist völlig geruchlos und schmilzt bei 168° (unkorr.). In Alkohol und Essigester ist sie leicht löslich, während sie sich in Chloroform und Äther schwer löst. Für die Analysen wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4·050 mg Substanz gaben 10·50 mg CO₂ und 3·79 mg H₂O
 3·874 mg „ „ 10·02 mg CO₂ und 3·79 mg H₂O
 3·877 mg „ „ 10·04 mg CO₂ und 3·75 mg H₂O.

Ber. für C₁₀H₁₈O₂: C 70·53, H 10·66%.

Gef.: C 70·71, 70·54, 70·62, H 10·47, 10·95, 10·83%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0·403 mg Substanz in 3·224 mg Kampfer Δ = 28·3° (K = 38)

0·348 mg „ „ 2·047 mg „ Δ = 39·3°.

Ber.: Mol.-Gew. 170·14,

Gef.: 168 und 164.

Bestimmung der spezifischen Drehung im Mikropolarisationsapparat nach E. FISCHER:

a) Chloroform (und wenig Alkohol) als Lösungsmittel

$$p = 0.794 \qquad d = 1.3356 \qquad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = + 0.19^\circ \qquad [\alpha]_D^{20} = + 32.45^\circ$$

b) Alkohol als Lösungsmittel

$$p = 2.718 \qquad d = 0.8149 \qquad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = + 0.23^\circ \qquad [\alpha]_D^{20} = + 10.39^\circ$$

c) Alkohol (50 %) und Chloroform (50 %) als Lösungsmittel

$$p = 2.817 \qquad d = 1.0360 \qquad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = + 0.35^\circ \qquad [\alpha]_D^{20} = + 11.99^\circ$$

Hydrierung des Produktes.

0.6 g des Produktes wurden in etwa 60 cm³ Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur und einem Überdruck von etwa 250 mm Hg mit Palladiumkohle als Katalysator mit gereinigtem H₂-Gas so lange hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfindet. Die Hydrierung dauerte 10 Stunden, wobei insgesamt 190 cm³ Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach beendeter Hydrierung wurde das Reaktionsprodukt erwärmt und die heiße Lösung von der Palladiumkohle abfiltriert. Die alkoholische Lösung zeigte einen deutlichen Geruch nach Menthol. Um die Substanz zu isolieren, wurde der Alkohol fast ganz abdestilliert und der Rückstand, der noch etwas Alkohol enthielt, mit 20 cm³ Wasser versetzt. An der Oberfläche des Wassers schied sich ein schwach gelblich gefärbtes Öl ab, welches im Scheidetrichter von dem Wasser-Alkoholgemisch abgetrennt wurde. Da der abdestillierte Alkohol noch größere Mengen der nach Menthol riechenden Substanz enthielt, so wurde er auch mit Wasser verdünnt, wobei eine Emulsion entstand. Die Substanz wurde daraus durch Ausschüteln mit Äther gewonnen und mit der Hauptfraktion des Öles vereinigt. Das Öl hat einen mentholähnlichen Geruch, einen kühlenden und etwas bitteren Geschmack. Aus dem Öle sublimiert nach einiger Zeit eine Substanz, die in langen Nadeln kristallisiert, nach Menthol riecht und auch denselben Geschmack wie das Öl hat. Bei längerem Stehen in der Kälte scheiden sich auch im Öl Kristalle ab. Die Kristalle schmelzen bei 65°.

Analyse des Öles:

4·422 *mg* Substanz gaben 12·39 *mg* CO₂ und 3·56 *mg* H₂O.

Ber. für Menthol C₁₀H₂₀O: C 76·84, H 12·91 %.

Gef.: C 76·42, H 12·43 %.

Analyse des kristallinen Produktes vom Schmelzpunkt 65°:

3·210 *mg* Substanz gaben 9·00 *mg* CO₂ und 3·56 *mg* H₂O.

Ber. für Menthol C₁₀H₂₀O: C 76·84, H 12·91 %.

Gef.: C 76·47, H 12·41 %.